

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



PATENT
Attorney Docket No. 04917.0095

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:)

Kenji UKAI et al.)

Serial No.: 09/983,056)

Group Art Unit: 1745

Filed: October 23, 2001)

Examiner: Not Assigned

For: SOLID OXIDE FUEL CELL)
HAVING A SUPPORTED ELECTRO-)
LYTE FILM)

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

CLAIM FOR PRIORITY

RECEIVED
DEC 05 2001
TC 1700

Sir:

Under the provisions of Section 119 of 35 U.S.C., Applicant(s) hereby claim the benefit of the filing date of Japanese Patent Application Number 2000-322671, filed October 23, 2000; and for the above identified United States Patent Application.

In support of Applicants' claim for priority, a certified copy of the priority application is filed herewith.

Respectfully submitted,

FINNEGAN, HENDERSON, FARABOW,
GARRETT & DUNNER, L.L.P.

By: 

James W. Edmondson
Reg. No. 33,871

Dated: December 4, 2001

FINNEGAN
HENDERSON
FARABOW
GARRETT &
DUNNER LLP

1300 I Street, NW
Washington, DC 20005
202.408.4000
Fax 202.408.4400
www.finnegan.com

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT



This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

Date of Application: October 23, 2000

Application Number : Patent Application No. 2000-322671

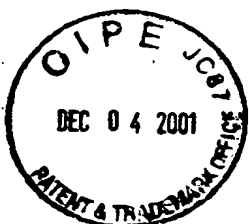
Applicant(s) : TOHO GAS CO., LTD.

RECEIVED
DEC 05 2001
TC 1700

October 3, 2001

Commissioner,
Patent Office Kozo OIKAWA

Certificate No. 2001-3090574



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年10月23日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-322671

出 願 人

Applicant(s):

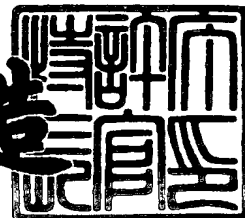
東邦瓦斯株式会社

RECEIVED
DEC 05 2001
TC 1700

2001年10月 3日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3090574

【書類名】 特許願
【整理番号】 TG00-020
【提出日】 平成12年10月23日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 H01M 8/12
C01G 25/02
C01F 17/00

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県東海市新宝町 5 0 7 - 2 東邦瓦斯株式会社 総
合技術研究所内

【氏名】 鶴飼 健司

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県東海市新宝町 5 0 7 - 2 東邦瓦斯株式会社 総
合技術研究所内

【氏名】 水谷 安伸

【特許出願人】

【識別番号】 000221834

【氏名又は名称】 東邦瓦斯株式会社

【代理人】

【識別番号】 100095669

【弁理士】

【氏名又は名称】 上野 登

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 042000

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

特 2 0 0 0 - 3 2 2 6 7 1

【包括委任状番号】 9401720

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 支持膜式固体電解質型燃料電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 酸素イオン導電性を示す第 1 固体電解質からなる電解質薄膜の一方の面に燃料極支持体を接合し、前記電解質薄膜の他方の面に空気極を接合した電解質電極接合体を備えた支持膜式固体電解質型燃料電池において、

前記燃料極支持体は、第 1 触媒と、曲げ強さが 5 0 0 M P a 以上である酸素イオン導電性を示す第 2 固体電解質とのサーメットからなることを特徴とする支持膜式固体電解質型燃料電池。

【請求項 2】 前記第 2 固体電解質は、2 ～ 4 m o l % のイットリア (Y_2O_3) を含むイットリア安定化ジルコニアである請求項 1 に記載の支持膜式固体電解質型燃料電池。

【請求項 3】 前記第 2 固体電解質は、3 ～ 6 m o l % のスカンジア (Sc_2O_3) を含むスカンジア安定化ジルコニアである請求項 1 に記載の支持膜式固体電解質型燃料電池。

【請求項 4】 前記第 1 固体電解質は、9 ～ 1 2 m o l % のスカンジア (Sc_2O_3) を含むスカンジア安定化ジルコニアである請求項 1、2 又は 3 に記載の支持膜式固体電解質型燃料電池。

【請求項 5】 前記電解質薄膜と前記燃料極支持体の間に、第 2 触媒と、8 0 0 ℃ における酸素イオン導電率が 0 . 1 S / c m 以上である第 3 固体電解質とのサーメットからなる中間層が設けられていることを特徴とする請求項 1、2、3 又は 4 に記載の支持膜式固体電解質型燃料電池。

【請求項 6】 前記第 3 固体電解質は、9 ～ 1 2 m o l % のスカンジア (Sc_2O_3) を含むスカンジア安定化ジルコニアである請求項 5 に記載の支持膜式固体電解質型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、支持膜式固体電解質型燃料電池に関し、さらに詳しくは、都市にお

ける分散形電源、コジェネレーションシステム、自動車用燃料電池等として好適な支持膜式固体電解質型燃料電池に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

固体電解質型燃料電池（以下、これを「S O F C」という。）は、電解質として酸素イオン導電性固体電解質を用いた燃料電池である。その電池構造は、円筒方式、平板方式及び一体積層方式に大別される。これらの内、平板方式は、内部抵抗が比較的小さいために発電効率が高く、かつ、薄い電池を積層するために単位容積当たりの出力密度も高いという利点がある。

【 0 0 0 3 】

平板方式のS O F Cは、さらに、自立膜式と支持膜式に大別される。図5（a）に、自立膜式のS O F Cの概略構成図を示す。図5（a）において、自立膜式のS O F C 1 0は、厚さ3 0 0 ～ 5 0 0 μ mの自立した電解質板1 2の両面に、厚さの薄い燃料極1 4及び空気極1 6を接合して電解質電極接合体1 8とし、この電解質電極接合体1 8の両面を、セパレータ2 0、2 0で挟んだ構造を取る。

【 0 0 0 4 】

自立膜式のS O F C 1 0の作動温度は、一般に、約1 0 0 0℃であるので、電池反応が速やかに進行する。また、内部改質が可能であるので、電池のコンパクト化、高効率化が可能である。さらに、自立膜式のS O F Cは、研究実績が多く、信頼性、耐久性が確認されている。

【 0 0 0 5 】

しかしながら、自立膜式のS O F C 1 0は、作動温度まで昇温させるのに長時間を要する。また、S O F C 1 0の周辺部材に耐熱性のある高価な材料を使用する必要があり、ガスシールも難しいという問題がある。これを避けるためには、S O F C 1 0の作動温度を下げる必要があるが、単にS O F C 1 0の作動温度を下げるだけでは、電解質板1 2の抵抗が増大し、大きな出力は得られない。これは、酸素イオン導電性固体電解質の導電率は、一般に、温度に依存し、低温になるほど低下するためである。

【 0 0 0 6 】

これに対し、支持膜式のSOFC30は、図5(b)に示すように、厚さの極めて薄い電解質薄膜32を、厚さの厚い燃料極（以下、これを「燃料極支持体」という。）34で支持し、さらに、電解質薄膜32の他方の面に厚さの薄い空気極36を接合して電解質電極接合体38とし、この電解質電極接合体38の両面を、セパレータ40、40で挟んだ構造を取る。

【0007】

電解質薄膜32の抵抗は、比抵抗と厚さに比例するので、電解質薄膜32の比抵抗が増加しても、その厚さを薄くすれば、電解質薄膜32全体の抵抗を下げるることができる。そのため、支持膜式のSOFC30は、出力を低下させることなく、作動温度を700～850℃程度まで下げることができる。また、これによって、周辺部材に安価なステンレス鋼等を使用できるので、SOFC30の低コスト化を図ることができる。さらに、昇温時間が短縮され、ガスシールも容易化するので、SOFC30の利便性、耐久性を向上させることができる。

【0008】

このような支持膜式のSOFC30において、燃料極支持体34には、一般に、Niと、 $ZrO_2-8mol\%Y_2O_3$ 組成を有するイットリア安定化ジルコニア（以下、これを「8YSZ」という。）とのサーメットが用いられる。また、電解質薄膜32には、8YSZを用いるのが一般的である（例えば、“SOLID OXIDE FUEL CELL VI”、S.C.Singhal M.Dokiya編、p822-p829、参照。）。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

燃料極支持体は、電子の授受を行うと同時に、燃料ガスを電解質薄膜近傍まで供給し、かつ、反応生成物を外部に排出するためのものであり、ガス透過性を有する多孔体からなる。また、8YSZ自体は、強度の弱い材料である。そのため、燃料極支持体としてNi-8YSZを用いた従来の支持膜式SOFCは、電池が割れやすく、信頼性に欠けるという問題がある。

【0010】

一方、燃料極支持体の厚さを厚くすれば、燃料極支持体の強度が増すので、信頼性は高くなる。しかしながら、燃料極支持体の厚さが増すと、ガス透過性が低

下し、S O F C の出力が低下するという問題がある。また、平板方式の S O F C は、これを複数積層したスタックとして使用されるのが一般的であるので、燃料極支持体が厚くなるほど、材料の使用量が増すために原料コストが増加することと、スタック全体の厚さが増し、単位体積当たりの出力密度が低下するという問題がある。

【 0 0 1 1 】

また、支持膜式 S O F C の出力を向上させるには、電解質薄膜の抵抗を下げる事が重要である。一方、固体電解質の酸素イオン導電率は、材料組成によってほぼ決まる。従って、電解質薄膜として従来の 8 Y S Z を用いたまま、低温における電解質薄膜の抵抗をさらに下げるためには、電解質薄膜の厚さをさらに薄くする必要がある。しかしながら、電解質薄膜は、反応ガスを分離するセパレータとしての機能も要求されるので、膜厚が薄くなりすぎると、気密性を確保するのが困難となる。従って、電解質膜の薄膜化による支持膜式 S O F C の高出力化には、限界がある。

【 0 0 1 2 】

本発明が解決しようとする課題は、信頼性が高く、高出力が得られ、しかも、単位体積当たり出力密度の高い支持膜式 S O F C を提供することにある。

【 0 0 1 3 】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するために本発明は、酸素イオン導電性を示す第 1 固体電解質からなる電解質薄膜の一方の面に燃料極支持体を接合し、前記電解質薄膜の他方の面に空気極を接合した電解質電極接合体を備えた支持膜式固体電解質型燃料電池において、前記燃料極支持体は、第 1 触媒と、曲げ強さが 5 0 0 M P a 以上である酸素イオン導電性を示す第 2 固体電解質とのサーメットからなることを要旨とするものである。

【 0 0 1 4 】

高強度を有する第 2 固体電解質を燃料極支持体を使用すると、燃料極支持体の強度が増す。そのため、電池が割れにくくなり、支持膜式 S O F C の信頼性が向上する。また、燃料極支持体の厚さを薄くできるので、単位体積当たりの出力密

度が向上する。

【0015】

この場合、電解質薄膜を構成する前記第1固体電解質は、9～12mol%のスカンジウム(Sc_2O_3)を含むスカンジウム安定化ジルコニアが好ましい。所定量のスカンジウムを含むスカンジウム安定化ジルコニアは、8YSZに比して高い酸素イオン導電率を有している。そのため、これを電解質薄膜として使用すれば、電解質薄膜自体の比抵抗を下げることができ、支持膜式SOFCの出力をさらに向上させることができる。

【0016】

また、前記電解質薄膜と前記燃料極支持体の間には、第2触媒と、800℃における酸素イオン導電率が0.1S/cm以上である第3固体電解質とのサメットからなる中間層を設けるのが好ましい。電解質薄膜と燃料極支持体との間に酸素イオン導電率の高い第3固体電解質を含む中間層を設けると、電解質薄膜と燃料極支持体との界面抵抗が低下する。そのため、支持膜式SOFCの発電性能をさらに向上させることができる。

【0017】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明の一実施の形態に係る支持膜式SOFCについて詳細に説明する。図1に、本実施の形態に係る支持膜式SOFCの断面図を示す。図1において、支持膜式SOFC50は、電解質電極接合体60の両面を、セパレータ62、62で挟んだ構造を取る。また、電解質電極接合体60は、電解質薄膜52と、燃料極支持体54と、空気極56と、中間層58とを備えている。

【0018】

初めに、電解質薄膜52について説明する。電解質薄膜52は、酸素イオン導電性を示す第1固体電解質からなる薄膜である。酸素イオン導電性を示す固体電解質としては、種々の材料が知られているが、本発明においては、いずれの固体電解質であっても電解質薄膜52として用いることができ、特に限定されるものではない。

【0019】

電解質薄膜 5 2 に用いられる第 1 固体電解質としては、具体的には、安定化剤として 8 ～ 1 0 m o l % のイットリアを添加した Y S Z、安定化剤として 9 ～ 1 2 m o l % のカルシア (C a O) を添加したカルシア安定化ジルコニア (C S Z)、安定化剤として 9 ～ 1 2 m o l % のスカンジウム (S c ₂ O ₃) を添加したスカンジウム安定化ジルコニア (S c S Z) 等が好適な一例として挙げられる。中でも、S c S Z は、他の材料に比して高い酸素イオン導電率を有しているため、第 1 固体電解質として特に好適である。

【 0 0 2 0 】

第 1 固体電解質として S c S Z を用いる場合、S c S Z 中のスカンジウム含有量は、9 ～ 1 2 m o l % が好ましい。スカンジウム含有量が 9 m o l % 未満であると、電解質薄膜 5 2 の酸素イオン導電率が低下するので好ましくない。また、スカンジウム含有量が 1 2 m o l % を超えると、電解質薄膜 5 2 の酸素イオン導電率が低下するので好ましくない。S c S Z のスカンジウム含有量は、さらに好ましくは、1 0 ～ 1 1 m o l % である。

【 0 0 2 1 】

また、第 1 固体電解質は、スカンジウムのみを固溶した S c S Z であっても良いが、イットリア (Y ₂ O ₃) 又はセリア (C e O ₂) をさらに微量添加したものであっても良い。S c S Z に対してさらにイットリアを添加する場合、その含有量は、2 m o l % 以下が好ましい。イットリア含有量が 2 m o l % を超えると、電解質薄膜 5 2 の酸素イオン導電率が低下するので好ましくない。イットリア含有量は、さらに好ましくは、0. 5 ～ 1 m o l % である。

【 0 0 2 2 】

また、S c S Z に対してさらにセリアを添加する場合、その含有量は、2 m o l % 以下が好ましい。セリア含有量が 2 m o l % を超えると、電解質薄膜 5 2 の酸素イオン導電率が低下するので好ましくない。セリア含有量は、さらに好ましくは、0. 5 ～ 1 m o l % である。

【 0 0 2 3 】

また、第 1 固体電解質は、S c S Z と、アルミナ (A l ₂ O ₃) との複合体であっても良い。S c S Z とアルミナとを複合化させる場合、アルミナ含有量は、

S c S Z に対して 2 w t % 以下が好ましい。アルミナ含有量が 2 w t % を超えると、電解質薄膜 5 2 の酸素イオン導電率が低下するので好ましくない。アルミナ含有量は、さらに好ましくは、0. 5 ~ 1 w t % である。

【 0 0 2 4 】

さらに、第 1 固体電解質は、S c S Z に対してさらにイットリア又はセリアのいずれか一方を固溶させたものであっても良く、あるいは、双方を固溶させたものであっても良い。また、第 1 固体電解質は、イットリアもしくはセリアの一方、又は、双方を固溶させた S c S Z に対し、さらにアルミナが複合化されたものであっても良い。

【 0 0 2 5 】

なお、電解質薄膜 5 2 の厚さは、支持膜式 S O F C 5 0 の作動温度において、所定の酸素イオン導電率と十分な気密性が得られるように、その材質や、後述する燃料極支持体 5 4、空気極 5 6 及び中間層 5 8 との組み合わせを考慮して決定される。電解質薄膜 5 2 の厚さは、通常、1 0 ~ 2 0 μ m 程度である。

【 0 0 2 6 】

次に、燃料極支持体 5 4 について説明する。燃料極支持体 5 4 は、電解質薄膜 5 2 を支持するためのものであり、本実施の形態に係る支持膜式 S O F C 5 0 においては、第 1 触媒と、酸素イオン導電性を示す第 2 固体電解質のサーメットが用いられる。

【 0 0 2 7 】

ここで、燃料極支持体 5 4 の一部を構成する第 1 触媒は、燃料ガスに対する高い活性を有するものが用いられる。このような触媒としては、具体的には、ニッケル (N i)、コバルト (C o)、ルテニウム (R u) 等が好適な一例として挙げられる。本実施の形態においては、上述したいずれの触媒であっても第 1 触媒として用いることができ、特に限定されるものではない。燃料極支持体 5 4 中の第 1 触媒の含有量は、支持膜式 S O F C 5 0 の作動温度において三相界面が維持され、かつ、所定の電子伝導度、電解質と同等の熱膨張係数等の必要特性が得られるように、使用する第 1 触媒の種類、支持膜式 S O F C 5 0 の作動条件等に応じて定められる。

【 0 0 2 8 】

燃料極支持体 5 4 の他の一部を構成する第 2 固体電解質には、高強度を有する材料が用いられる。第 2 固体電解質は、具体的には、曲げ強さが 5 0 0 M P a 以上である材料が好ましい。なお、ここでの曲げ強さとは、第 2 固体電解質のみからなる相対密度 9 5 % 以上の焼結体について測定された値をいう。高い信頼性を有する支持膜式 S O F C 5 0 を得るためには、第 2 固体電解質は、曲げ強さが 1 0 0 0 M P a 以上であるものが特に好ましい。

【 0 0 2 9 】

このような条件を満たす第 2 固体電解質の具体例としては、例えば、3 ～ 6 m o l % のスカンジウム ($S c_2 O_3$) を含むスカンジウム安定化ジルコニアが好適な一例として挙げられる。スカンジウム含有量が 3 m o l % 未満になると、燃料極支持体 5 4 の酸素イオン導電率が低下するので好ましくない。一方、スカンジウム含有量が 6 m o l % を超えると、燃料極支持体 5 4 の曲げ強さが低下するので好ましくない。

【 0 0 3 0 】

また、第 2 固体電解質の他の具体例としては、例えば、2 ～ 4 m o l % のイットリア ($Y_2 O_3$) を含むイットリア安定化ジルコニアが好適な一例として挙げられる。イットリア含有量が 2 m o l % 未満になると、燃料極支持体 5 4 の酸素イオン導電率が低下するので好ましくない。一方、イットリア含有量が 4 m o l % を超えると、燃料極支持体 5 4 の曲げ強さが低下するので好ましくない。

【 0 0 3 1 】

次に、空気極 5 6 について説明する。空気極 5 6 は、電解質薄膜 5 2 の他方の面に接合される薄膜状の電極である。空気極 5 6 には、一般に、高温の酸素雰囲気下で化学的に安定であり、かつ、高い電子導電性を有する材料が用いられる。このような材料としては、具体的には、白金などの貴金属、 $L a S r M n O_3$ 、 $L a C a M n O_3$ 、 $L a M g M n O_3$ 、 $L a S r C o O_3$ 、 $L a C a C o O_3$ 等の複合酸化物が好適な一例として挙げられる。

【 0 0 3 2 】

本発明においては、上述したいずれの材料であっても空気極 5 6 として使用する

ることができ、特に限定されるものではない。また、空気極 56 は、上述した材料のみを含むものであっても良く、あるいは、上述した材料と Y S Z 等の酸素イオン導電性固体電解質との複合体であっても良い。

【0033】

次に、中間層 58 について説明する。中間層 58 は、第 2 触媒と、酸素イオン導電性を示す第 3 固体電解質とのサーメットからなる。ここで、中間層 58 の一部を構成する第 2 触媒は、燃料ガスに対する高い活性を有するものが用いられる。このような触媒としては、具体的には、ニッケル (Ni)、コバルト (Co)、ルテニウム (Ru) 等が好適な一例として挙げられる。本実施の形態においては、上述したいずれの触媒であっても第 2 触媒として用いることができ、特に限定されるものではない。

【0034】

また、中間層 58 中の第 2 触媒の含有量は、支持膜式 SOFC 50 の作動温度において三相界面が維持され、かつ、所定の電子伝導度、電解質と同等の熱膨張係数等の必要特性が得られるように、使用する第 2 触媒の種類、支持膜式 SOFC 50 の作動条件等に応じて定められる。さらに、中間層 58 に含まれる第 2 触媒は、燃料極支持体 54 に含まれる第 1 触媒と同一の材料を用いても良く、あるいは、異なる材料を用いても良い。

【0035】

中間層 58 の他の一部を構成する第 3 固体電解質には、高い酸素イオン導電率を有する材料が用いられる。第 3 固体電解質は、具体的には、800℃における酸素イオン導電率が 0.1 S/cm 以上である材料が好ましい。このような条件を満たす第 3 固体電解質の具体例としては、例えば、9～12 mol% のスカンジウム (Sc_2O_3) を含む ScSZ が好適な一例として挙げられる。スカンジウム含有量が 9 mol% 未満になると、中間層 58 の酸素イオン導電率が低下し、高い出力が得られないので好ましくない。一方、スカンジウム含有量が 12 mol% を超えると、同様に中間層 58 の酸素イオン導電率が低下するので好ましくない。ScSZ のスカンジウム含有量は、さらに好ましくは、10～11 mol% である。

【0036】

なお、第3固体電解質として用いるScSZは、スカンジウムのみを固溶したものであっても良く、あるいは、スカンジウムに加えて、さらに、イットリア(Y_2O_3)、セリア(CeO_2)又はアルミナ(Al_2O_3)のいずれか1種以上が微量添加されたものであっても良い点は、ScSZを第1固体電解質として用いる場合と同様である。また、イットリア及びセリアの添加量は、2mol%以下が好ましい点、及び、アルミナを複合化させる場合には、2wt%以下が好ましい点も、上述した第1固体電解質の場合と同様である。さらに、電解質薄膜52に用いられる第1固体電解質と、中間層58に用いられる第3固体電解質は、同一材質であっても良く、あるいは、異なる材質であっても良い。

【0037】

次に、セパレータ62について説明する。セパレータ62は、燃料極支持体54及び空気極56に、それぞれ、燃料ガス及び酸化剤ガスを供給するためのものである。そのため、各セパレータ62には、それぞれ、反応ガスを供給するためのガス流路62aが設けられている。また、セパレータ62は、電解質電極接合体60で発電された電気を取り出すための集電体でもある。そのため、セパレータ62には、作動温度において安定であること、電子伝導性が高いこと、気密性を有すること等の条件を満たす材料(例えば、ランタンクロマイト系酸化物など)が用いられる。

【0038】

次に、本実施の形態に係る支持膜式SOFC50の作用について説明する。図2は、SOFCの開回路電圧と実際に得られる出力電圧の一般的関係を示す模式図である。SOFCの開回路電圧は、一般に、燃料極に供給する燃料ガスの組成によって決まる。また、開回路電圧と、SOFCに実際に電流を流したときに得られる出力電圧の差、すなわち、過電圧の大きさは、図2に示すように、電解質材料の抵抗、燃料極の反応抵抗及び空気極の反応抵抗の大きさによって決まる。SOFCの出力を向上させるためには、この過電圧を小さくする必要がある。

【0039】

一方、SOFCの作動温度を下げると、電解質材料の酸素イオン導電率が下

るために、電解質材料の抵抗が増大し、過電圧に占める割合が高くなる。従来の支持膜式 S O F C においては、電解質を薄膜化し、薄膜化された電解質を燃料極支持体で支持することによって、電解質材料全体の抵抗を下げるという手法が用いられている。

【 0 0 4 0 】

しかしながら、従来の支持膜式 S O F C においては、燃料極支持体として、Ni - 8 Y S Z のサーメットを用いるのが一般的であった。8 Y S Z は、相対的に高い酸素イオン導電率を有しているが、曲げ強さは約 3 0 0 M P a であり、材料強度が弱いという欠点がある。そのため、これを燃料極支持体の材料として用いた場合には、電池が割れやすく、信頼性に欠けるという問題がある。一方、これを避けるために、燃料極支持体を厚くすると、燃料極支持体のガス透過性が低下する。これが、燃料極の反応抵抗となって現れ、出力を低下させる原因となる。

【 0 0 4 1 】

これに対し、本発明に係る支持膜式 S O F C 5 0 は、燃料極支持体 5 4 の構成材料として、例えば、2 ~ 4 m o l % のイットリアを固溶した Y S Z 、3 ~ 6 m o l % のスカンジウムを固溶した S c S Z 等、高強度を有する第 2 固体電解質が用いられているので、燃料極支持体 5 4 の強度が高くなる。そのため、電池が割れにくくなり、支持膜式 S O F C 5 0 の信頼性が向上する。

【 0 0 4 2 】

また、燃料極支持体 5 4 の強度が増加したことにより、その信頼性を低下させることなく、その厚さを薄くすることができる。例えば、Ni - 8 Y S Z を燃料極支持体に用いる場合、電池の割れを防止するには、その厚さを 1 m m 程度にする必要があったが、本発明によれば、燃料極支持体 5 4 の厚さを 0 . 3 m m 程度に薄くすることができる。そのため、燃料極支持体 5 4 のガス透過性が向上し、支持膜式 S O F C 5 0 の発電出力が向上する。また、このような支持膜式 S O F C 5 0 を積層したスタック全体の厚さも薄くなり、単位体積当たりの出力密度が向上する。さらに、材料使用量が減少するので、S O F C 1 0 の原料コストを削減することができる。

【 0 0 4 3 】

また、従来の支持膜式 S O F C においては、電解質薄膜として 8 Y S Z が用いられていた。低温作動型 S O F C の作動温度における電解質の酸素イオン導電率は、材料組成によってほぼ決まるので、電解質材料として 8 Y S Z を用いたまま、電解質薄膜の抵抗をさらに下げるためには、電解質薄膜の厚さをさらに薄くする必要がある。しかしながら、電解質薄膜の厚さが薄すぎると、気密性を保つのが困難となる。従って、電解質の薄膜化による出力向上には、限界がある。

【 0 0 4 4 】

これに対し、電解質材料として、従来の 8 Y S Z に代えて、所定量のスカンジアを固溶した S c S Z 等の高酸素イオン導電率を有する固体電解質材料を用いると、電解質薄膜自体の比抵抗を下げるができる。そのため、電解質薄膜の厚さが従来と同一であっても、高い発電出力が得られる。

【 0 0 4 5 】

さらに、従来の支持膜式 S O F C において、電解質電極接合体は、燃料極支持体と、電解質薄膜と、空気極の三層構造になっている。このような電解質電極接合体を備えた支持膜式 S O F C において、燃料極支持体を構成する固体電解質として、高強度を有する材料を用いると、電解質薄膜と燃料極支持体との間の界面抵抗が大きくなり、過電圧を増大させる原因となる。

【 0 0 4 6 】

これに対し、本実施の形態に係る支持膜式 S O F C 5 0 のように、燃料極支持体 5 4 と電解質薄膜 5 2 との間に、酸素イオン導電率の高い第 3 固体電解質を含む中間層 5 8 を介在させ、電解質電極接合体 6 0 を四層構造とすると、電解質薄膜 5 2 と燃料極支持体 5 4 との間の界面抵抗を小さくすることができる。そのため、界面抵抗に起因する過電圧の増大が抑えられ、支持膜式 S O F C 5 0 の発電性能がさらに向上する。

【 0 0 4 7 】

次に、本実施の形態に係る支持膜式 S O F C 5 0 の製造方法について説明する。本実施の形態に係る支持膜式 S O F C 5 0 は、以下の手順により作製することができる。すなわち、まず、第 1 触媒及び第 2 固体電解質を所定の比率で混合し、これを板状に成形する。なお、成形方法としては、プレス成形法、ドクターブ

レード法等、種々の方法を用いることができ、特に限定されるものではない。次いで、得られた成形体を所定の温度で焼結して、燃料極支持体 54 とする。

【0048】

次に、燃料極支持体 54 の上に、第 2 触媒及び第 3 固体電解質を含むスラリーを塗布し、焼結させて中間層 58 とする。次いで、中間層 58 の表面に第 1 固体電解質を含むスラリーを塗布し、焼結させて電解質薄膜 52 とする。さらに、電解質薄膜 52 の表面に、空気極材料を含むスラリーを塗布し、焼結させて空気極 56 とする。このようにして得られた電解質電極接合体 60 の両面をセパレータ 62、62 で挟持すれば、図 1 に示すような構造を備えた支持膜式 SOFC 50 が得られる。

【0049】

なお、中間層 58、電解質薄膜 52 及び空気極 56 の塗布方法としては、スクリーン印刷法、ハケ塗り法、スプレー法、ディッピング法等、種々の方法を用いることができ、特に限定されるものではない。また、上述した例では、燃料極支持体 54、中間層 58、電解質薄膜 52 及び空気極 56 を、それぞれ、個別に焼結させているが、各層の最適な焼結温度が近い場合には、隣接する 2 以上の層を同時に共焼結させても良い。

【0050】

【実施例】

(実施例 1)

以下の手順に従い、支持膜式 SOFC を作製した。まず、酸化ニッケルと、 $ZrO_2-3mol\%Y_2O_3$ (以下、これを「3YSZ」という。) 組成を有する粉末とを、重量比で 4 : 6 となるように秤量し、ボールミルで 24 時間混合した後、乾燥させた。この粉末をドクターブレード成形により板状に成形し、 $1000^{\circ}C$ にて焼成して、燃料極支持体を得た。得られた燃料極支持体の厚さは、約 0.3 mm であった。

【0051】

次に、酸化ニッケルと、 $(ZrO_2-11mol\%Sc_2O_3)99wt\%-Al_2O_31wt\%$ (以下、これを「11S1A」という。) 組成を有する粉末

とを、重量比で 4 : 6 となるように秤量し、ボールミルで 2 4 時間混合した後、乾燥させた。次に、この混合粉末にバインダーを加えてスラリーとし、このスラリーをスクリーン印刷法により燃料極支持体表面に塗布して中間層とし、これを 1 3 0 0 °C で焼成した。

【 0 0 5 2 】

次に、1 1 S 1 A 粉末にバインダーを添加してスラリー状とし、このスラリーをディッピングにより中間層の表面に塗布して電解質薄膜とし、これを 1 4 5 0 °C で焼成した。

【 0 0 5 3 】

次に、 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ （以下、これを「LSM」という。）と、8 Y S Z 粉末とを重量比で 8 : 2 となるように秤量し、ボールミルで 2 4 時間混合した後、乾燥させた。この空気極材料にバインダーを添加し、電解質薄膜の表面にスクリーン印刷法により塗布して空気極とし、これを 1 1 5 0 °C で焼成した。さらに、得られた四層構造の電解質電極接合体の両側をセパレータで挟み、支持膜式 SOFC を得た。

【 0 0 5 4 】

（比較例 1）

以下の手順に従い、支持膜式 SOFC を作製した。まず、酸化ニッケルと、8 Y S Z 粉末とを、重量比で 4 : 6 となるように秤量し、ボールミルで 2 4 時間混合した後、乾燥させた。この粉末をドクターブレード成形により板状に成形し、1 0 0 0 °C にて焼成して、燃料極支持体を得た。得られた燃料極支持体の厚さは、約 1 mm であった。

【 0 0 5 5 】

次に、1 1 S 1 A 粉末にバインダーを添加してスラリー状とし、このスラリーをディッピングにより燃料極支持体の表面に塗布して電解質薄膜とし、これを 1 4 5 0 °C で焼成した。

【 0 0 5 6 】

次に、LSM と、8 Y S Z 粉末とを重量比で 8 : 2 となるように秤量し、ボールミルで 2 4 時間混合した後、乾燥させた。この空気極材料にバインダーを添加し

、電解質薄膜の表面にスクリーン印刷法により塗布して空気極とし、これを 1 1 5 0℃で焼成した。さらに、得られた三層構造の電解質電極接合体の両側をセパレータで挟み、支持膜式 S O F C を得た。

【 0 0 5 7 】

実施例 1 及び比較例 1 で得られた支持膜式 S O F C を用いて、発電試験を行った。なお、発電温度は、7 5 0℃とし、燃料ガスには、水素を用いた。また、酸化剤ガスには、酸素又は空気を用いた。

【 0 0 5 8 】

図 3 に、燃料極に水素を供給し、空気極に酸素を供給したときの電流密度と出力電圧及び出力密度との関係を示す。同一電流密度の条件下における出力電圧を比較すると、実施例 1 の支持膜式 S O F C の方が、比較例 1 の支持膜式 S O F C より、出力電圧が高いことがわかる。また、比較例 1 の場合、最大出力密度は、約 0.7 W/cm^2 であるのに対し、実施例 1 の場合、最大出力密度は、約 1.0 W/cm^2 まで向上していることがわかる。

【 0 0 5 9 】

また、図 4 に、燃料極に水素を供給し、空気極に空気を供給したときの電流密度と出力電圧及び出力密度との関係を示す。図 4 においても同様に、同一電流密度の条件下における出力電圧は、実施例 1 の方が、比較例 1 より高いことがわかる。また、比較例 1 の場合、最大出力密度は、約 0.53 W/cm^2 であるのに対し、実施例 1 の場合、最大出力密度は、約 0.7 W/cm^2 まで向上していることがわかる。

【 0 0 6 0 】

実施例 1 及び比較例 1 で得られた支持膜式 S O F C は、いずれも、電解質薄膜として 8 Y S Z を用いた従来の支持膜式 S O F C に比して、高い最大出力密度が得られている。これは、電解質薄膜として、8 Y S Z よりも酸素イオン導電率の高い S c S Z を用いているためである。

【 0 0 6 1 】

また、実施例 1 の支持膜式 S O F C は、比較例 1 の支持膜式 S O F C よりも高い最大出力密度が得られている。これは、実施例 1 の場合、燃料極支持体の構成

材料として、8 Y S Z よりも強度の高い 3 Y S Z を用いているために、燃料極支持体の厚さを薄くすることができ、これによって、燃料極支持体のガス透過性が向上したためである。また、実施例 1 の場合、電解質薄膜と燃料極支持体の間に中間層が設けられているので、燃料ガスに対する活性が向上し、電解質薄膜と燃料極支持体との間の界面抵抗が低下したためである。

【 0 0 6 2 】

以上、本発明の実施の形態について詳細に説明したが、本発明は、上記実施の形態に何ら限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲で種々の改変が可能である。

【 0 0 6 3 】

【発明の効果】

本発明は、支持膜式 S O F C の燃料極支持体として、第 1 触媒と、高強度を有する第 2 固体固体電解質とのサーメットを用いているので、電池が割れにくくなり、信頼性が向上するという効果がある。また、燃料極支持体の厚さを薄くできるので、単位体積当たりの出力密度が向上するという効果がある。

【 0 0 6 4 】

また、電解質薄膜を構成する第 1 固体電解質として、9 ～ 1 2 m o l % のスカンジウム (S c ₂ O ₃) を含むスカンジウム安定化ジルコニアを用いた場合には、電解質薄膜自体の比抵抗が下がるので、支持膜式 S O F C の出力がさらに向上するという効果がある。

【 0 0 6 5 】

さらに、電解質薄膜と燃料極支持体の間に、第 2 触媒と、低温における酸素イオン導電率の高い第 3 固体電解質とのサーメットからなる中間層を設けた場合には、電解質薄膜と燃料極支持体との界面抵抗が低下するので、S O F C の発電性能がさらに向上するという効果がある。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明に係る支持膜式 S O F C の概略構成図である。

【図 2】 S O F C の開回路電圧と、実際に得られる出力電圧の一般的関係を示す模式図である。

【図 3】 燃料ガス及び酸化剤ガスとして、それぞれ、水素及び酸素を用いた場合における支持膜式 S O F C の電流密度と、出力電圧及び出力密度との関係を示す図である。

【図 4】 燃料ガス及び酸化剤ガスとして、それぞれ、水素及び空気を用いた場合における支持膜式 S O F C の電流密度と、出力電圧及び出力密度との関係を示す図である。

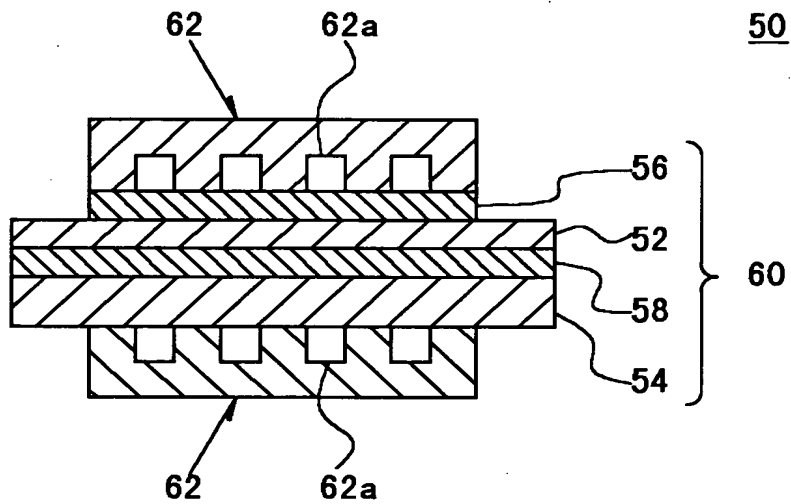
【図 5】 図 5 (a) は、自立膜式 S O F C の概略構成図であり、図 5 (b) は、支持膜式 S O F C の概略構成図である。

【符号の説明】

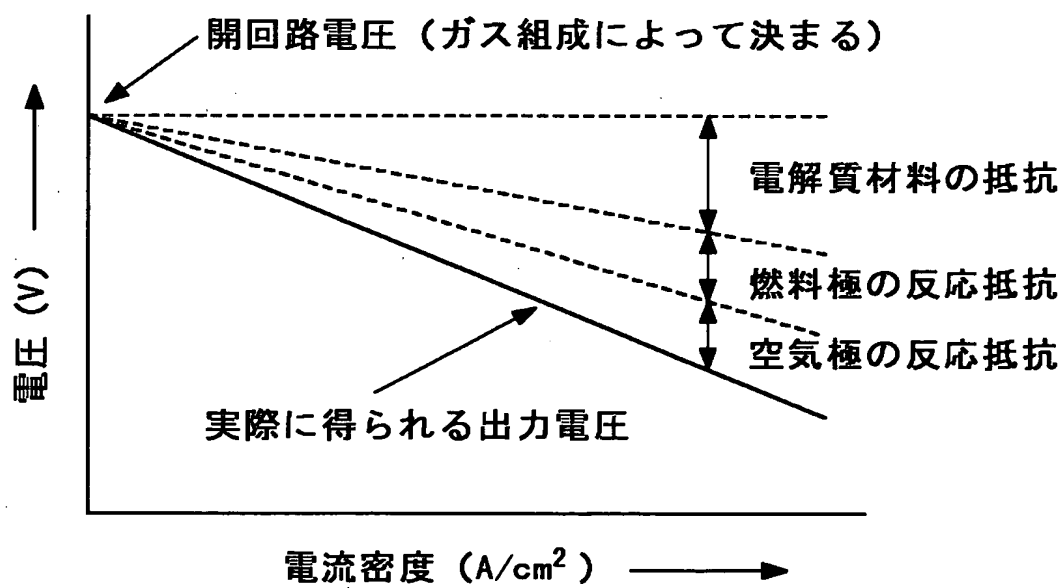
- 5 0 支持膜式固体電解質型燃料電池（支持膜式 S O F C）
- 5 2 電解質薄膜
- 5 4 燃料極支持体
- 5 6 空気極
- 5 8 中間層
- 6 0 電解質電極接合体

【書類名】 図面

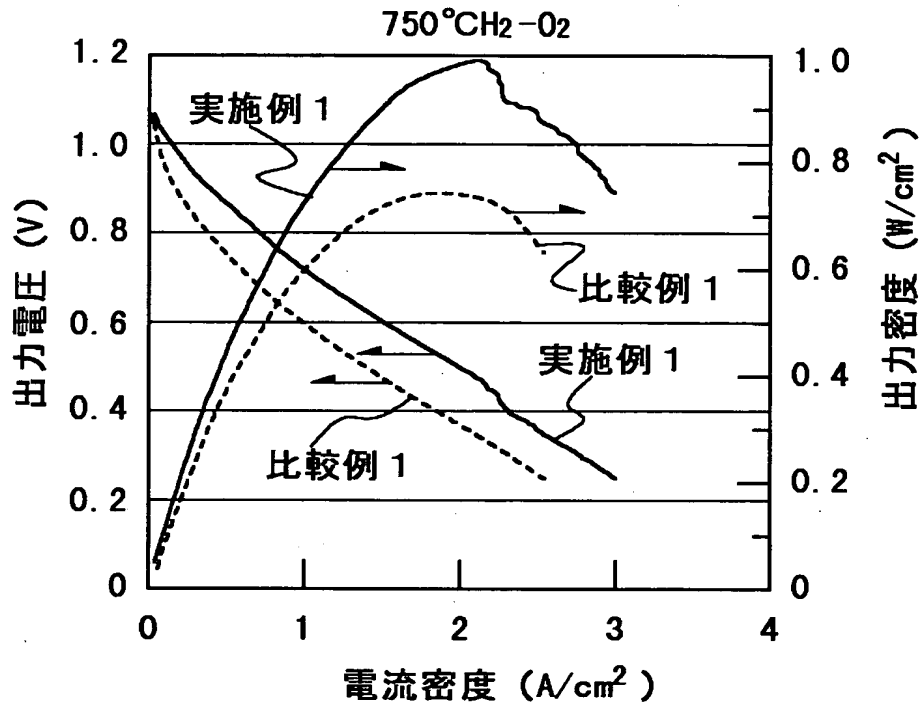
【図 1】



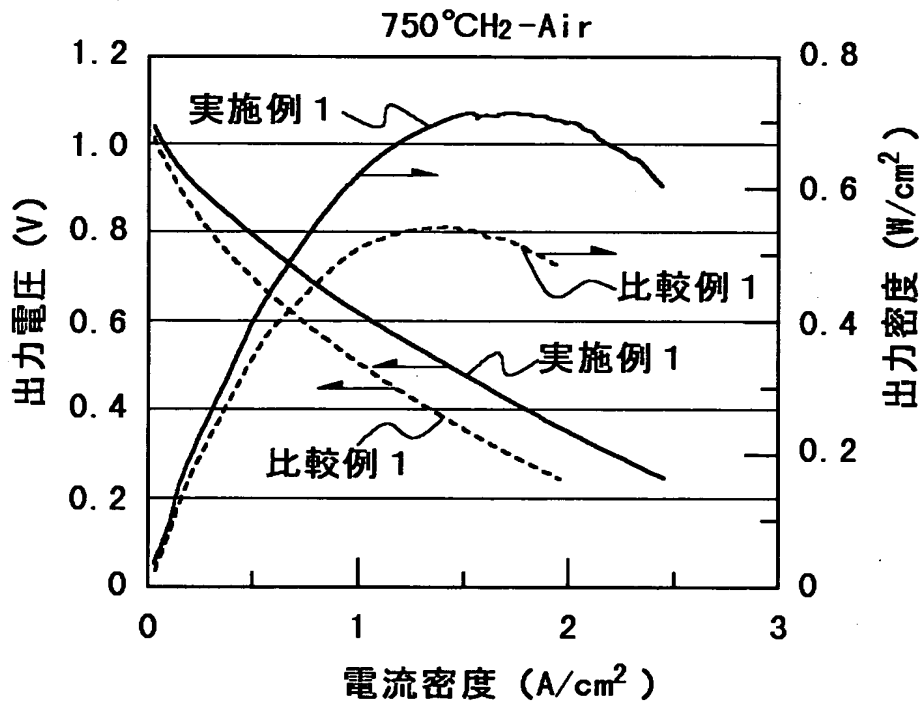
【図 2】



【図3】

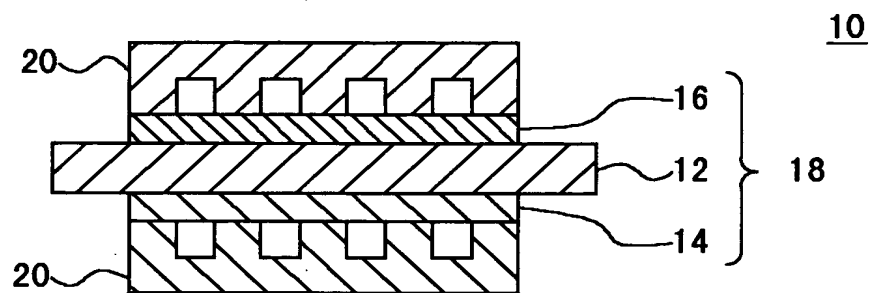


【図4】

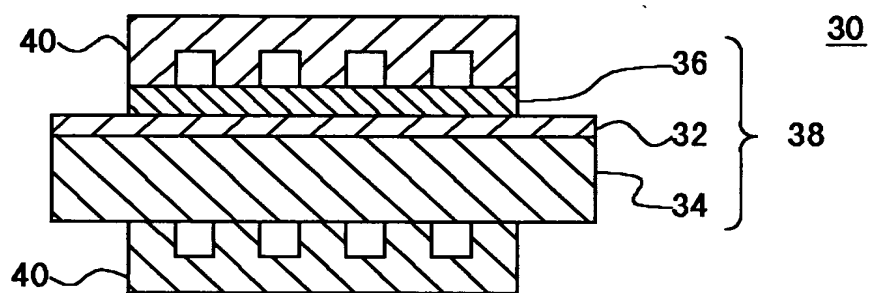


【図 5】

(a)



(b)



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 信頼性が高く、高出力が得られ、しかも、単位体積当たり出力密度の高い支持膜式固体電解質型燃料電池を提供すること。

【解決手段】 本発明は、酸素イオン導電性を示す第1固体電解質からなる電解質薄膜52の両面に燃料極支持体54及び空気極56を接合した電解質電極接合体60を備えた支持膜式SOFCにおいて、燃料極支持体34として、第1触媒と、曲げ強さが500MPa以上である酸素イオン導電性を示す第2固体電解質とのサーメットを用いたことを特徴とする。具体的には、第2固体電解質は、2～4mol%のイットリア又は3～6mol%のスカンジウムを含む安定化ジルコニアが好ましい。また、電解質薄膜32と燃料極支持体34の間に、第2触媒と、800℃における酸素イオン導電率が0.1S/cm以上である第3固体電解質とのサーメットからなる中間層38をさらに設けることが好ましい。

【選択図】 図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000221834]

1. 変更年月日 1990年 8月 9日
[変更理由] 新規登録
住 所 愛知県名古屋市熱田区桜田町19番18号
氏 名 東邦瓦斯株式会社